

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234959

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C09J 7/02
C09J 7/02
C08G 73/10
H01B 17/56
H01B 17/62

(21)Application number : 05-205885

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

(72)Inventor : FURUYA HIROYUKI
IDA JIYUNYA
OKAMOTO KEIJI
DANNO KAZUHISA
NOJIRI HITOSHI
NAGANO KOSAKU

(30)Priority

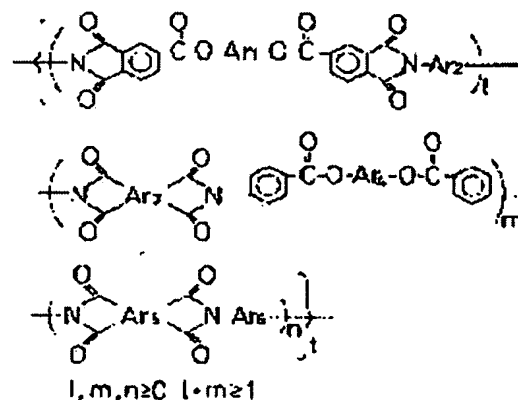
Priority number : 04355005 Priority date : 16.12.1992 Priority country : JP

(54) HOT-MELT BONDABLE LAMINATED FILM FOR WIRE COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot-melt bondable laminated film having excellent low- temperature bondability and excellent radiation resistance and suited for coating especially e.g. a wire for superconduction.

CONSTITUTION: The film is made by laminating a bonding agent layer mainly consisting of a thermoplastic resin on a polyimide film. As the thermoplastic resin, especially a polyimide resin having a softening point of 220°C or below and represented by the formula (wherein Ar1 Ar2, Ar4 and Ar6 are each a bivalent organic group; Ar3 and Ar5 are each a tetravalent organic group; l, m and n are each 0 or a positive integer of 1 or greater; the



sum of l and m is 1 or greater; and t is a positive integer of 1 or greater) is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	28.03.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	17.12.2002
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3451401
[Date of registration]	18.07.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-000867
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	15.01.2003
[Date of extinction of right]	

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

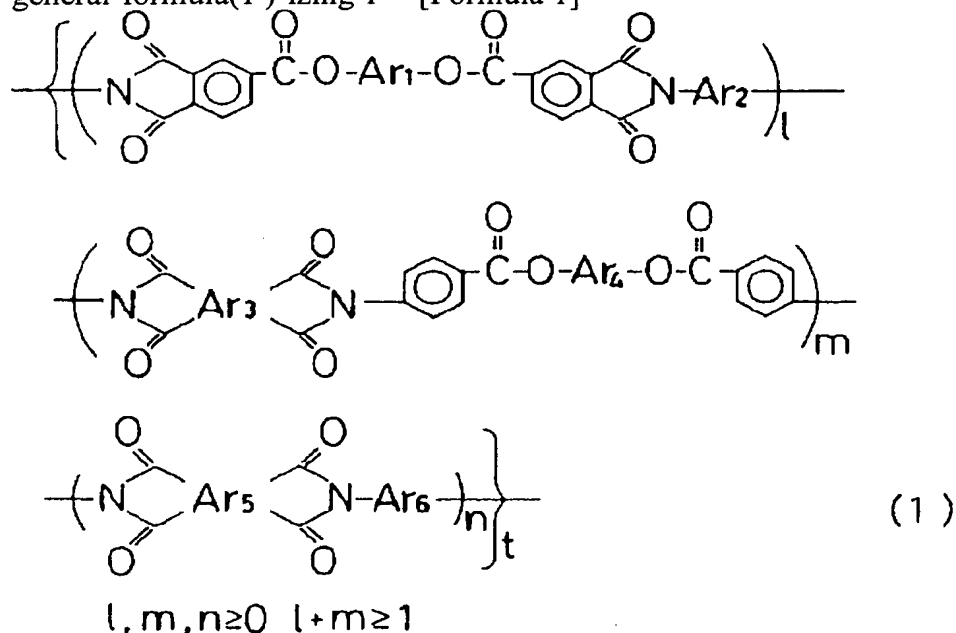
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

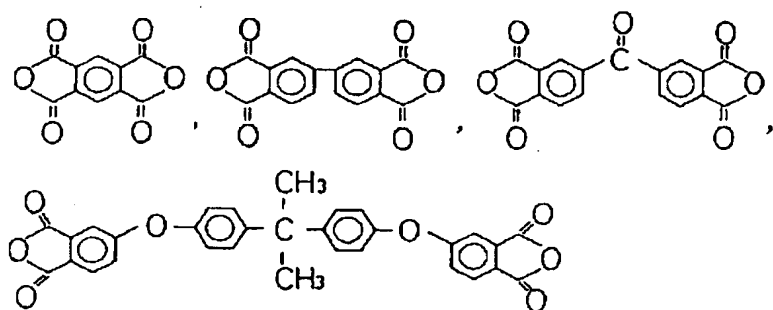
[Claim 1] The thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering characterized by coming to carry out the laminating of a polyimide film and the welding agent layer which uses thermoplastics as a principal component.

[Claim 2] said thermoplastics -- softening temperature 220 degrees C or less -- having -- and the general-formula(1) -izing 1 -- [Formula 1]

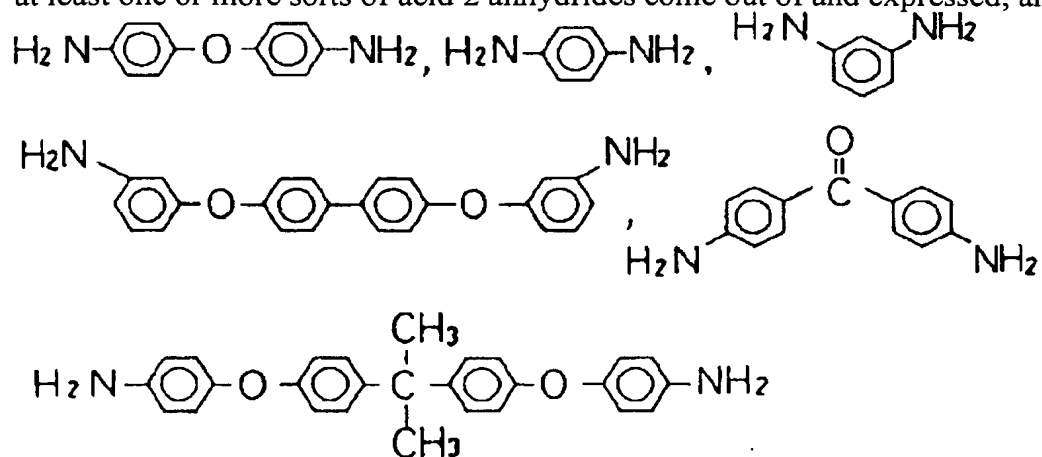


(An organic radical divalent in Ar1, Ar2, Ar4, and Ar6, Ar3, and Ar5 show a tetravalent organic radical among a formula.) Moreover, n is 1, m, 0, or one or more positive integers, and the sum of l and m is one or more, and t expresses one or more positive integers. Thermal melting arrival laminated film for wire rod covering indicated to claim 1 characterized by being polyimide resin expressed.

[Claim 3] said polyimide film -- ** 2 -- [Formula 2]



at least one or more sorts of acid 2 anhydrides come out of and expressed, and ** 3 -- [Formula 3]



The thermal melting arrival laminated film for wire rod covering indicated to claim 1 or claim 2 characterized by coming out and using at least one or more sorts of diamines expressed as a component.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the thermal melting arrival laminated film for wire rod covering which fits covering of the wire rod for superconduction (superconduction) etc., is excellent in workability, flexibility, and an adhesive property in more detail about the thermal melting arrival laminated film for wire rod covering, and is excellent in radiation resistance especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyimide film is widely used as an ingredient of an electrical-and-electric-equipment application especially from the thing for which it has outstanding thermal resistance, low-temperature property, chemical resistance, electrical property, etc. However, since the polyimide used in the film configuration is generally insoluble and infusible, when using as cladding materials, such as a metal wire, it carries out the laminating of the resin layer which has thermal melting arrival nature to a polyimide film, and uses it for it.

[0003] Moreover, construction of the accelerator made to generate the further high energy is progressing with progress of particle physics in recent years. In order to generate this high energy, a high current is energized, the magnet which can be made to generate a strong magnetic field is required, and the cases where the superconduction magnet which used the superconduction wire rod as a wire rod of that magnet is used are increasing in number recently. Although the oxide which uses copper as a principal component as an ingredient of this superconduction wire rod is used in many cases, if the adhesives of a heat-curing mold are used in case this superconduction wire rod is made to cover pre-insulation material, by applying heat, the rate of oxidation of a superconduction wire rod will change and that the property of a magnet gets worse will arise. Therefore, use of the adhesives hardened and pasted up at low temperature is indispensable to this application.

[0004] Moreover, an accelerator accelerates elementary particles, such as a proton, a proton and an electron, and an electron, collision collapse is carried out, and although it is equipment which investigates the particle generated from there, a lot of radiations occur on the property. Therefore, the radiation resistance excellent in the pre-insulation material used for a superconduction magnet or adhesives is needed.

[0005] Especially, what carried out the laminating of the thermosetting resin which used the epoxy resin as base resin was used for the polyimide film until now at covering of the wire rod for superconduction used under very low temperature. However, there was a problem of having needed an elevated temperature and long duration for stiffening an epoxy resin in this case, therefore causing degradation of a wire rod to it. Moreover, since it was expected that the dose to generate also increases as an epoxy resin does not show sufficient radiation resistance but an accelerator will moreover become large from now on, the adhesives which paste up at low temperature and are excellent in radiation resistance were called for.

[0006] For solution of this problem, if the adhesives of a cold cure mold are used, degradation of a wire rod can be prevented, but since hardening in ordinary temperature also progresses comparatively quickly

in this case, the life (shelf life) in B stage of adhesives is short, and it cannot use for the application which circulates a commercial scene as a laminated film.

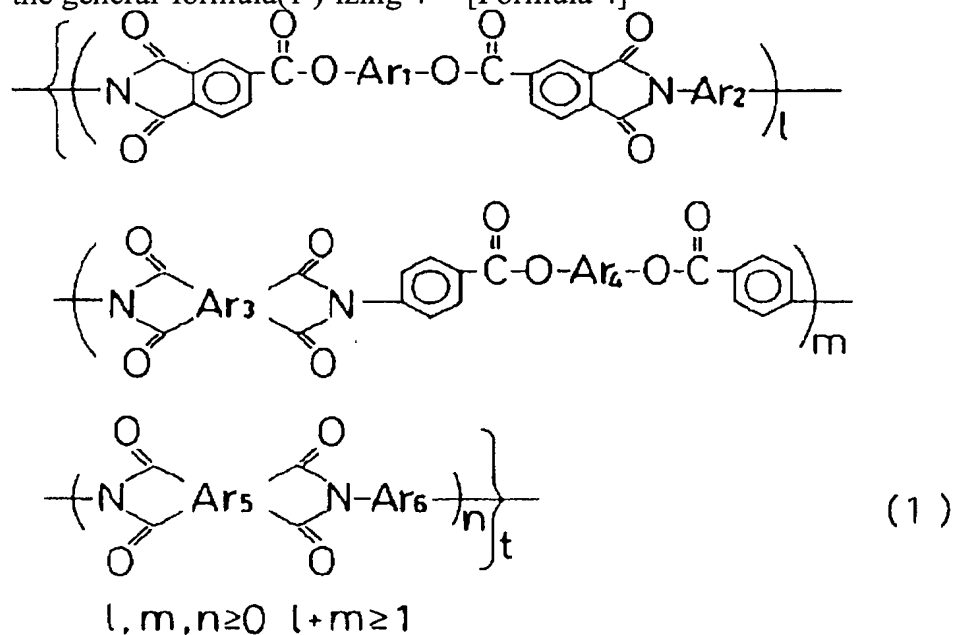
[0007] To the above-mentioned present condition, on the occasion of covering of a wire rod, degradation of a wire rod was not caused but it waited for development of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering excellent in flexibility, an adhesive property, etc. from the above point.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

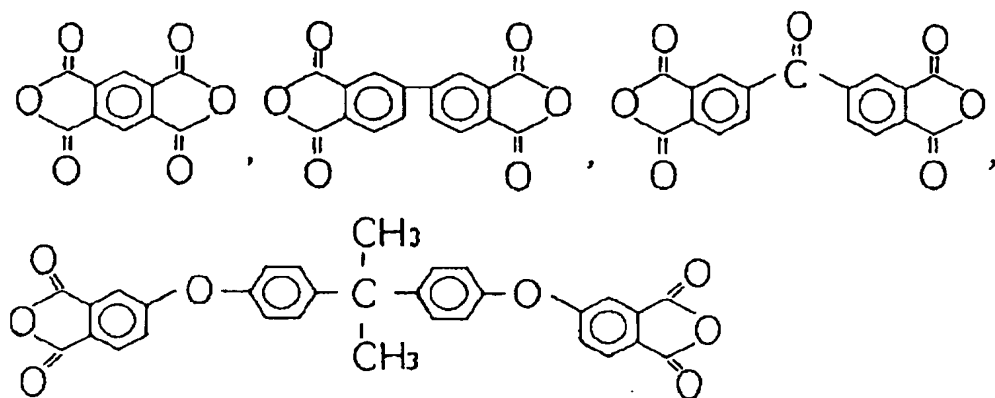
[0009] The place made into the summary of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention is to come to carry out the laminating of a polyimide film and the welding material layer which uses thermoplastics as a principal component.

[0010] moreover, the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering of this this invention -- setting -- said thermoplastics -- softening temperature 220 degrees C or less -- having -- and the general-formula(1) -izing 4 -- [Formula 4]

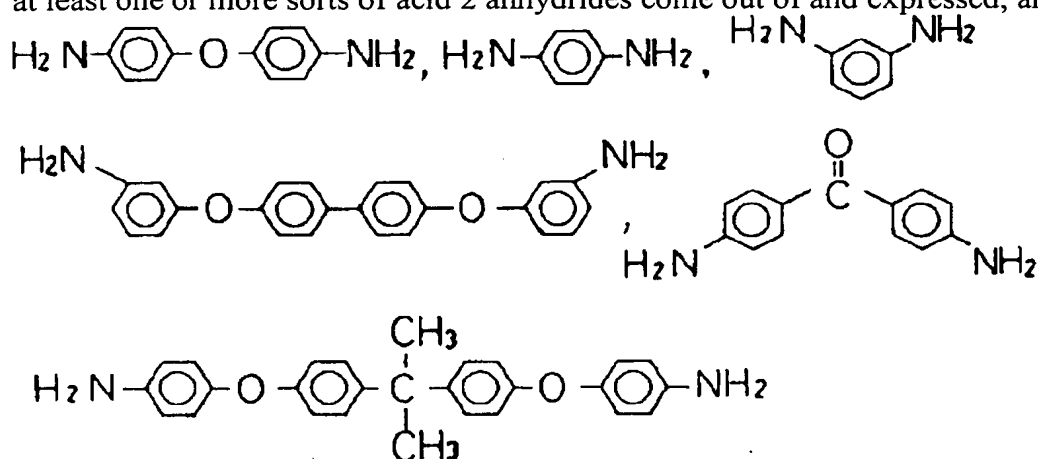


(An organic radical divalent in Ar1, Ar2, Ar4, and Ar6, Ar3, and Ar5 show a tetravalent organic radical among a formula.) Moreover, n is 1, m, 0, or one or more positive integers, and the sum of l and m is one or more, and t expresses one or more positive integers. It is in being polyimide resin expressed.

[0011] furthermore, said polyimide film -- ** 5 -- [Formula 5]



at least one or more sorts of acid 2 anhydrides come out of and expressed, and ** 6 -- [Formula 6]



It is in coming out and using at least one or more sorts of diamines expressed as a component.

[0012]

[Function] The laminating of a polyimide film especially a predetermined polyimide film, and the welding agent layer to which the welding agent layer, especially softening temperature which use thermoplastics as a principal component use thermoplastics 220 degrees C or less as a principal component is carried out, and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention is constituted. Therefore, after ****ing a welding agent layer inside, for example, twisting this laminated film around a wire rod etc., it is heated at the temperature exceeding the softening temperature of a welding agent layer. With heating at the temperature exceeding softening temperature, the welding agent layer of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering is dissolved, and is joined to a wire rod. In that case, it is the temperature exceeding softening temperature 220 degrees C or less, and whenever [stoving temperature] is seldom influenced by heating, and a wire rod etc. is not degraded in it. Thus, it has flexibility and an adhesive property excellent in the polyimide film which has thermal resistance, a low-temperature property, chemical resistance, and an electrical property excellent in the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention, and by carrying out the laminating of the welding agent layer which can be welded at low temperature, it constitutes so that it may have the synthetically excellent property, and especially this is suitable for covering of the wire rod for superconduction etc.

[0013]

[Example] Next, the example of the wire rod covering thermal melting arrival nature laminated film concerning this invention is explained with the manufacture approach.

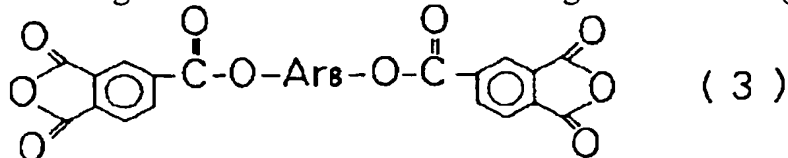
[0014] The laminating of a polyimide film and the welding agent layer which uses thermoplastics as a principal component is carried out, and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod

covering concerning this invention is constituted. Among these, the predetermined polyimide resin whose softening temperature is 220 degrees C or less is more desirable, and thermoplastics is used. Then, the manufacture approach of the predetermined polyimide resin which is thermoplastics is explained.

[0015] First, it sets in inert gas ambient atmospheres, such as an argon and nitrogen, and is a general formula (2).

$H_2N-Ar_7-NH_2$ (2)

(Ar7 shows a divalent organic radical among a formula.) The diamine expressed is dissolved or diffused in an organic solvent. this solution -- the general-formula(3)-izing 7 -- [Formula 7]

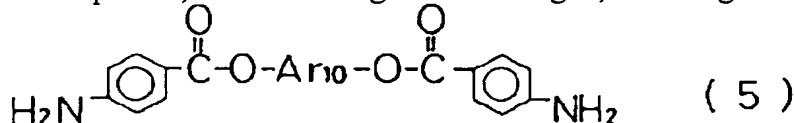


(-- Ar8 shows a divalent organic radical among a formula.) -- ester acid 2 anhydride expressed -- or this ester acid 2 anhydride and the general-formula(4)-izing 8 -- [Formula 8]



(Ar9 shows a tetravalent organic radical among a formula.) It can add in the form of a solution where mixture with at least one sort of organic tetracarboxylic dianhydride expressed was dissolved in the solid-state or the organic solvent, and the polyamide acid solution which is the precursor of polyimide can be obtained.

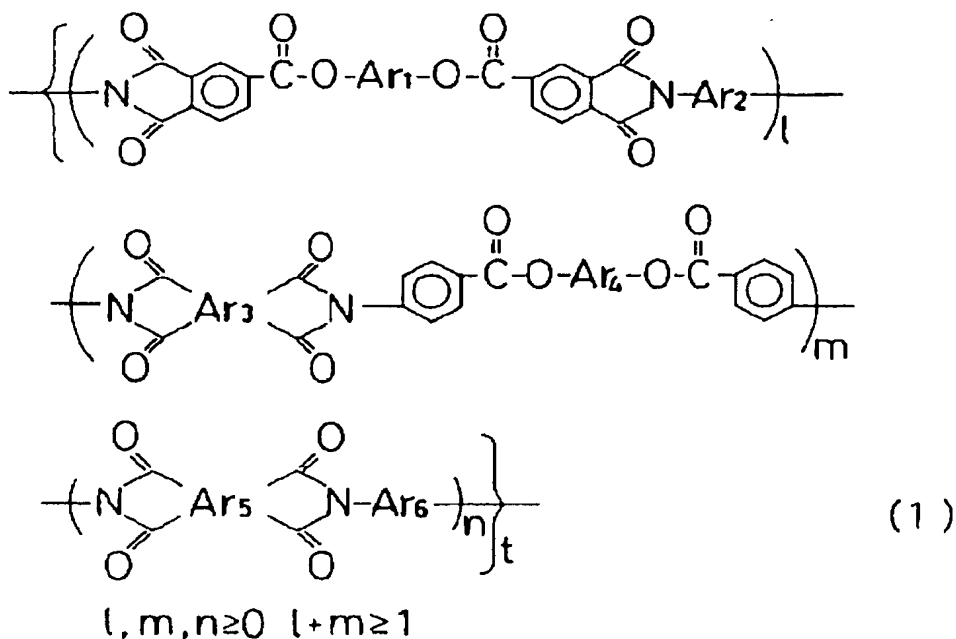
[0016] or other manufacture approaches of a polyamide acid solution -- the inside of inert gas ambient atmospheres, such as an argon and nitrogen, -- setting -- the general-formula(5)-izing 9 -- [Formula 9]



(-- Ar10 shows a divalent organic radical among a formula.) -- only the ester diamine expressed dissolves or diffuses mixture with at least one sort of diamines expressed with this ester diamine and the above-mentioned general formula (2) in an organic solvent. Only ester acid 2 anhydride expressed with the above-mentioned general formula (3) by this solution can add the mixture of at least one sort of organic tetracarboxylic dianhydride expressed with the above-mentioned general formula (4), or these ester acid 2 anhydride and organic tetracarboxylic dianhydride in the form of the solution by the solid-state or the organic solvent, and the polyamide acid solution which is the precursor of polyimide can be obtained.

[0017] Only at least one sort of organic tetracarboxylic dianhydride expressed with ester acid 2 anhydride or the above-mentioned general formula (4) first expressed with the above-mentioned general formula (3) contrary to the above in this reaction Or the solution of the mixture of these ester acid 2 anhydrides and organic tetracarboxylic dianhydride is produced. Only the ester diamine expressed with the diamine or the above-mentioned general formula (5) expressed with the above-mentioned general formula (2) in this solution Or the solution or slurry by the solid-state or organic solvent of mixture with at least one sort of diamines expressed with this ester diamine and general formula (2) may be added.

[0018] -10-50-degree C -5 degrees C - 20 degrees C are still more preferably suitable for the reaction temperature at this time. Moreover, reaction time is 30 minutes - 6 hours. this reaction -- the general-formula(1)-izing 10 -- [Formula 10]



(An organic radical divalent in Ar1, Ar2, Ar4, and Ar6, Ar3, and Ar5 show a tetravalent organic radical among a formula.) Moreover, n is 1, m, 0, or one or more positive integers, and the sum of l and m is one or more, and t expresses one or more positive integers. The polyamide acid polymer which is a precursor of the polyimide resin which is the principal component of the welding agent layer with which it is expressed is generated.

[0019] Here, as an organic solvent used for the generation reaction of this polyamide acid polymer solution, acetamide system solvents, such as formamide system solvents [, such as sulfoxide system solvents /, such as dimethyl sulfoxide and diethyl sulfoxide, /, N,N-dimethylformamide, N, and N-diethyl formamide,], N,N-dimethylacetamide, N, and N-diethyl acetamide, etc. can be mentioned, for example. These can also be used as independent, two sorts, or three sorts or more of mixed solvents. Furthermore, it can also use with these polar solvents as a mixed solvent with the non-solvent of polyamide acids, such as an acetone, a methanol, ethanol, isopropanol, and benzene methyl cellosolve.

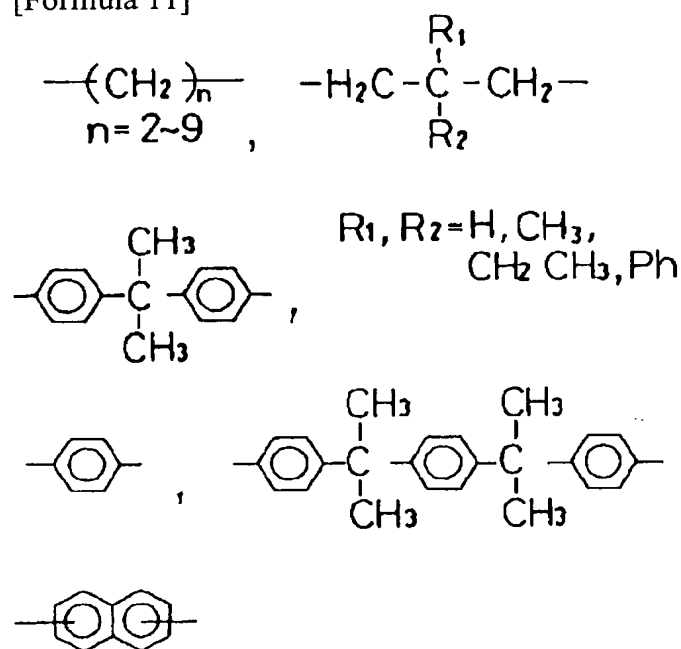
[0020] Next, what is necessary is just to use the approach of carrying out a dehydration ring closure (imide-izing) thermally and/or chemically, in order to obtain polyimide resin from the polyamide acid polymer solution which is the precursor of polyimide resin.

[0021] How to carry out the dehydration ring closure of the polyamide acid polymer solution is explained concretely. first -- the approach of carrying out a dehydration ring closure thermally -- the solution of the above-mentioned polyamide acid polymer -- a base material top, such as organic films, such as a support plate and PET, a drum, or an endless belt, -- flow casting -- moreover -- ** -- after applying and forming in the shape of film, it is made to dry and the film which has free-standing is obtained. It is desirable to perform this desiccation for about 5 - 90 minutes at the temperature of 100 degrees C or less. Subsequently, heat this further, and it is made to dry, and imide-izes, and the polyimide film which consists of polyimide resin of this invention is obtained. Whenever [stoving temperature / at the time of making it imide-ize] has the desirable temperature of the range of 100-350 degrees C, and its 150-300 degrees C are especially desirable. Although there is no limit in the programming rate in the case of heating, it is desirable to heat gradually and to make it a maximum temperature turn into the above-mentioned temperature. Although it changes with the thickness and the maximum temperatures of a film, after heating time generally reaches a maximum temperature, its range for 10 seconds - 30 minutes is desirable. In case the film which has free-standing is heated, since a polyimide polymer with a small coefficient of linear expansion will be obtained if it tears off from a base material and an edge is fixed and heated in the condition, it is desirable.

[0022] Moreover, by the approach of carrying out a dehydration ring closure chemically, the dehydrating agent beyond a stoichiometry and the tertiary amine of the amount of catalysts are added to the solution of the above-mentioned polyamide acid polymer, and if it processes by the same approach as the case where it dehydrates thermally, desired polyimide adhesives will be obtained.

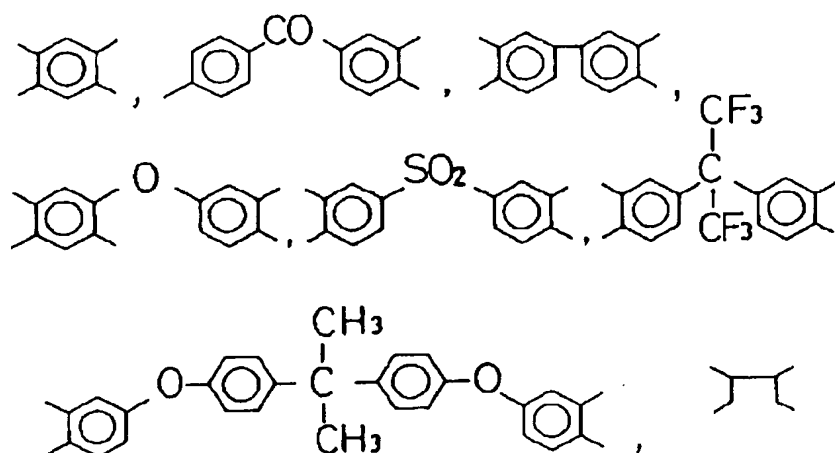
[0023] When how to imide-ize thermally is compared with the approach of imide-izing chemically, the mechanical strength of the polyimide with which the direction of the chemical approach was obtained is large, and there is an advantage to which coefficient of linear expansion becomes small. In addition, it is also possible to use together the approach of imide-izing thermally and the approach of imide-izing on a chemistry target. The polyimide resin expressed with the above-mentioned general formula (1) by such approach can be obtained. By carrying out thermocompression bonding of this polyimide resin to insulating organic films, such as a polyimide film which consists of the polyimide resin of other classes, the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering equipped with the target insulation is obtained. Moreover, the above-mentioned polyamide acid polymer may be cast on insulating materials, such as a direct polyimide film, instead of a base material, and may be imide-ized, and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering made into the purpose may be obtained.

[0024] by the way, Ar8 which are the inside of this general formula (3), and a divalent organic radical as ester acid 2 anhydride expressed with the above-mentioned general formula (3) used for this invention although ester acid 2 anhydride of all structures is usable if a radical is illustrated concretely -- ** 11 -- [Formula 11]



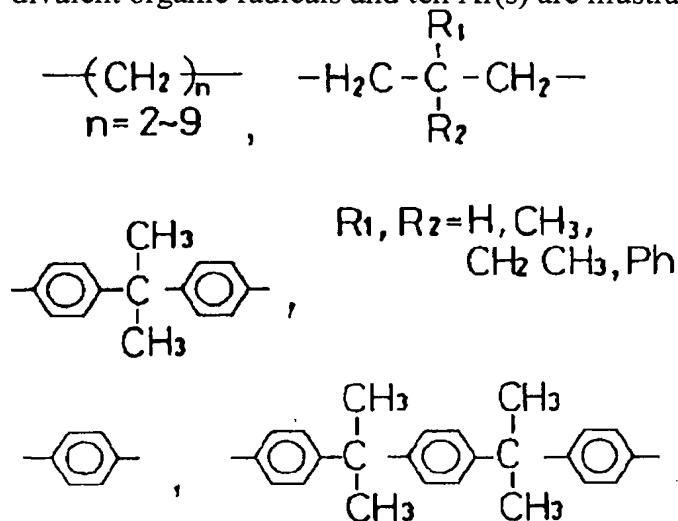
***** -- things are made.

[0025] Moreover, as organic tetracarboxylic dianhydride expressed with the above-mentioned general formula (4) used for this invention, the organic tetracarboxylic dianhydride of all structures is usable. Ar9 in a general formula (4) the organic radical of tetravalence [radical] -- it is -- this Ar9 if a radical is illustrated concretely -- ** 12 -- [Formula 12]



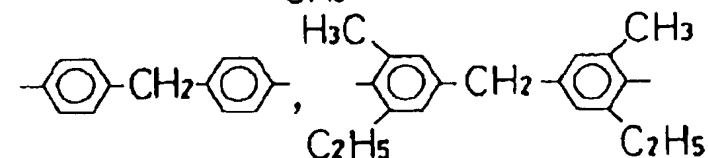
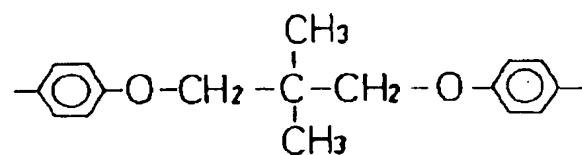
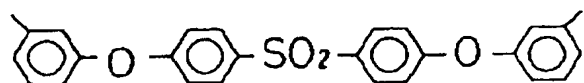
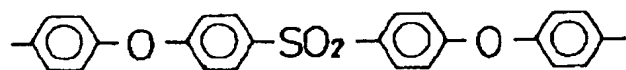
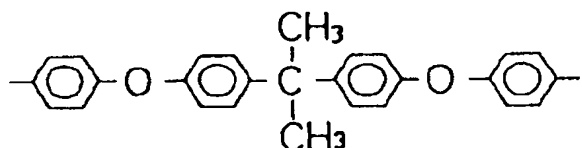
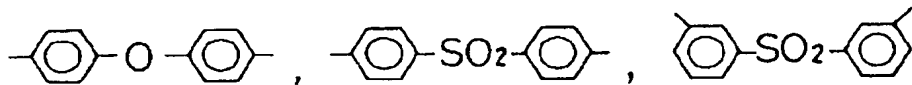
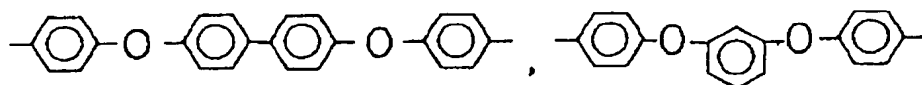
***** -- things are made. It is independent, or two or more sorts of these organic tetracarboxylic dianhydride may be combined, and it may be used.

[0026] Furthermore, as ester diamine expressed with the above-mentioned general formula (5) used for this invention, the ester diamine of all structures is usable. if ten Ar(s) in this general formula (5) are divalent organic radicals and ten Ar(s) are illustrated concretely -- ** 13 -- [Formula 13]



***** -- things are made.

[0027] Ar7 [moreover,] in the diamine compound expressed with the above-mentioned general formula (2) ** 14 which is specifically a divalent aromatic series radical although all things are usable if it is essentially a divalent organic radical -- [Formula 14]



** can be mentioned.

[0028] Next, although n is the several 1. repeat of the block unit in the polyimide resin expressed with a general formula (1), m and 0 , or one or more positive integers and the sum of l and m should just be one or more, as for especially each of several 1. repeats, and m and n , 15 or less are desirable. When a several n repeat exceeds the 15 times to a several 1. repeat and the sum of m , a copolymerization ratio is because a bias and the effectiveness of carrying out a polymerization become small, and it is because it is specifically hard coming to accept a low-temperature adhesive property. Moreover, although the unit from which the value of l , m , and n differs may exist in polymer 1 molecule, it is desirable that the value of l , m , and n is especially fixed.

[0029] Moreover, although especially the molecular weight of this polyimide resin is not regulated, in order to maintain the reinforcement of the polyimide resin generated that the several t repeats of the block in the polyimide resin expressed with a general formula (1) should just be one or more positive integers, it is desirable that number average molecular weight is 10,000 or more.

[0030] By the way, the molecular weight of a polyimide polymer is difficult direct measurement in many cases. When such, measurement by guess is made by the indirect approach. For example, when a polyimide polymer is compounded from a polyamide acid, let the value equivalent to the molecular weight of a polyamide acid be the molecular weight of polyimide.

[0031] The polyimide resin which is used for this invention and which was obtained the account of a top

combines and has the outstanding low-temperature adhesive property and radiation resistance. That is, this polyimide resin can be directly pasted up on a polyimide film etc. by having a clear glass transition point from 100 to 220 degrees C with the presentation, and laminating at the temperature near the glass transition point. Moreover, it is checked that the obtained polyimide resin shows the property which was excellent in radiation resistance. Therefore, pre-insulation material can be covered to a superconduction wire rod by using the polyimide resin which has the acquired adhesive property, without spoiling the property of a superconduction wire rod.

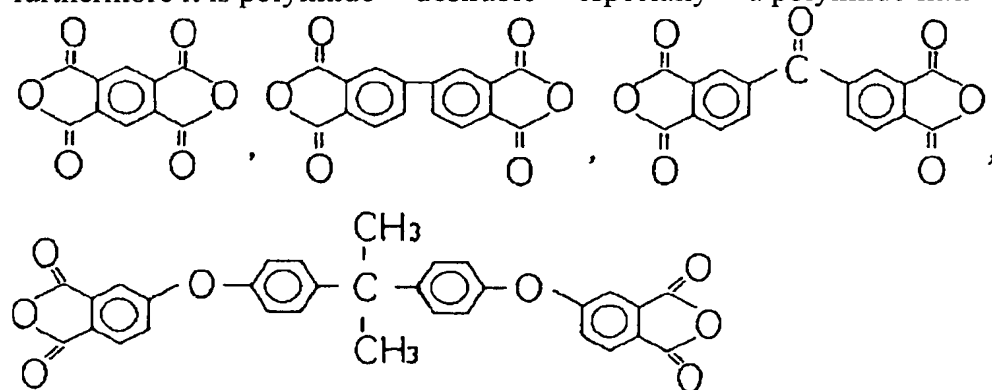
[0032] Here, as thermoplastics used for this invention, it is desirable independent or to use polyimide resin for various things, such as polyimide system resin, such as polyimide resin which has the above-mentioned adhesive property, polyamide system resin, polyester system resin, polyethylene system resin, butyral system resin, polyurethane system resin, and polyether imide system resin, from property balance, although more than one can be mixed and it can use. It is desirable in these that softening temperature is polyimide resin 220 degrees C or less especially more preferably 250 degrees C or less. Moreover, when the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention is used for welding with a superconduction wire rod, it is desirable [thermoplastics] that the softening temperature is about 145 degrees C or less in order not to degrade a superconduction wire rod.

[0033] Moreover, although it is indispensable to make it into a principal component including the above-mentioned thermoplastics as for the welding agent layer in this invention, the inorganic filler etc. may contain other matter in addition to this.

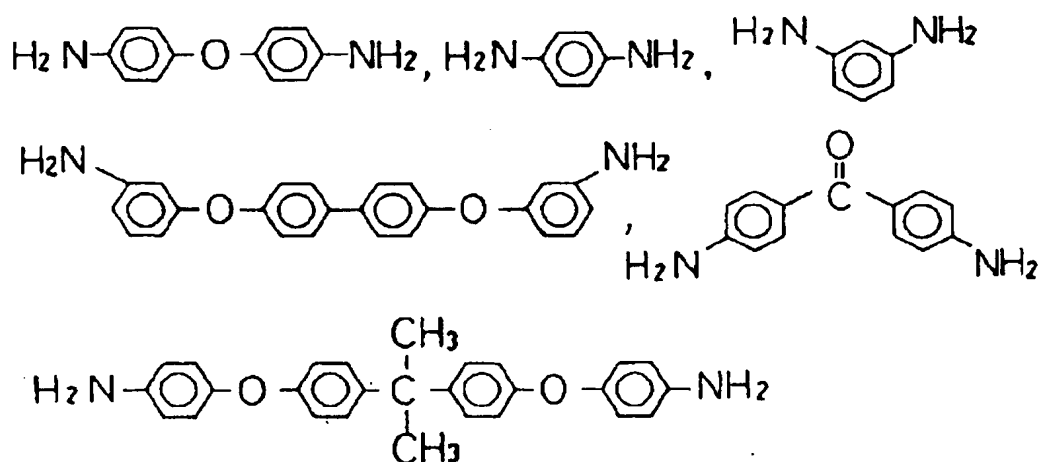
[0034] Preferably, 1 micrometer - 50 micrometers of welding agent layers of this invention are formed so that it may have the thickness of 5 micrometers - 20 micrometers. When the thickness of this welding agent layer is thicker than this, there is a problem on the property of it becoming impossible there to be not only a problem on processing, but for that a welding agent layer overflows the edge of a polyimide film on the occasion of welding etc. to employ efficiently the property which was excellent in the polyimide film enough. Moreover, if the thickness is thinner than this, sufficient adhesive strength cannot be obtained.

[0035] On the other hand, the polyimide film used for this invention fabricates the polyamide acid obtained by the polymerization reaction of components, such as for example, pyromellitic acid 2 anhydride, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, and benzophenone tetracarboxylic dianhydride, including various acid anhydrides, and components including various diamines, such as diamino diphenyl ether, a p phenylenediamine, and a bis(amino phenoxyphenyl) propane, in the solution condition in the shape of a film, and is obtained by carrying out the dehydration ring closure of this.

[0036] Moreover, semi- imide ingredients, such as polyamidoimide and polyether imide, can also be used, and the polyimide film in this invention is a concept containing the film which consists of these. furthermore it is polyimide -- desirable -- especially -- a polyimide film -- ** 15 -- [Formula 15]



at least one or more sorts of acid 2 anhydrides come out of and expressed, and ** 16 -- [Formula 16]



It is desirable to come out and to use at least one or more sorts of diamines expressed as a component.

[0037] Although the thickness of a polyimide film can use an about 5-150-micrometer thing, practical, about 10-125 micrometers is especially desirable, and when used for covering of a wire rod, about 10-75 micrometers is more desirable. Creation of a layered product not only becomes difficult, but a laminated film will become easy to be beaten by the use process if the thickness of a polyimide film is thinner than this. Moreover, when thicker than this, volume attachment by the wire rod becomes difficulty.

[0038] The thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention has the following approach in obtaining the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering of this laminated structure, although the laminating of a polyimide film and the welding agent layer which uses thermoplastics as a principal component is carried out and it is constituted. That is, this thermal melting arrival layer applies the thermoplastics dissolved in the solvent on a polyimide film, and is formed by drying.

[0039] In this formation approach, when predetermined thickness is made to apply and dry the thermoplastics dissolved in the solvent, it is set up so that it may become the thickness of the above-mentioned welding agent layer. For example, the polyamide acid solution which is the precursor of the polyimide resin which has an adhesive property is cast on a polyimide film, and can be made to be able to imide-ize, and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering can be obtained. Moreover, the formation approach of other welding agent layers is acquired also by laminating the thermal melting arrival nature resin film once film-ized on the base material in a polyimide film. After more specifically carrying out thermocompression bonding of a polyimide film, the polyimide resin which has the adhesive property formed in the shape of a film, and the releasing paper in piles, a releasing paper can be removed and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering can be obtained.

[0040] Moreover, the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning obtained this invention is rolled round as it is, or arranges films, such as polyethylene terephthalate, polypropylene, and polyethylene, in the welding agent layer side of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering as a spacer, and is rolled round. Suitably, the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering is formed in predetermined width of face, and covering of a wire rod is presented with it.

[0041] Covering to the wire rod of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering is usually performed as follows. For example, as shown in drawing 1, after twisting the thermal melting arrival nature laminated film 10 for wire rod covering of constant width in the shape of a spiral so that the both ends of a laminated film 10 may overlap the periphery of a wire rod 12, it heats to predetermined temperature, the welding agent layer 14 is dissolved, and thermal melting arrival of the polyimide film 16 is carried out to a wire rod 12. Moreover, as shown in drawing 2, the both ends of the thermal melting arrival nature laminated film 10 for wire rod covering touch, and twisting so that it may

not overlap is also possible. Furthermore, as shown in drawing 3, the width of face of the thermal melting arrival nature laminated film 10 for wire rod covering is formed for a long time a little rather than the periphery of a wire rod 12, and the thermal melting arrival nature laminated film 10 for wire rod covering may be twisted along with a wire rod 12. It is most desirable to twist the thermal melting arrival nature laminated film 10 for wire rod covering around a wire rod 12 by the approach shown in drawing 1 by any [these] approach although it is good.

[0042] Moreover, the wire rod with which the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention is covered may be a wire rod for superconduction, or may be a wire rod of arbitration including copper wire. In addition, this invention can be carried out in the mode which added the amelioration which becomes various within limits which do not deviate from the meaning based on this contractor's knowledge, correction, and deformation.

[0043] Although an example explains this invention more concretely below, this invention is not limited to the range of an example.

[0044] Example 1.0g [of ethylene glycol screw trimellitic acid 2 anhydrides] (henceforth TMEG) and dimethylformamide (henceforth DMF) 10.0g was taken to the 150ml measuring flask, and it stirred using the stirrer, and fully melted. On the other hand, 2 and 2-bis(4-amino benzyloxyphenyl) propane (henceforth BABPP) 22.7g and DMF68.1g were put into the 500ml three necked flask equipped with the agitator, and it stirred, carrying out the nitrogen purge of the ambient atmosphere in a flask, and fully melted. Next, TMEG19.0g was extracted in the 100ml eggplant flask, and it added by the shape of a solid-state in the BABPP solution. Furthermore, TMEG which carries out residual adhesion was passed into the three necked flask by 21.5g DMF on the wall surface in this 100ml eggplant flask. After leaving it, stirring for about 1 hour, the TMEG solution in a 50 above-mentionedml measuring flask was gradually thrown in in the three necked flask, observing the viscosity of the solution in a three necked flask. After reaching the maximum viscosity, the injection of a TMEG solution was ended, and it was left, stirring for 1 hour, and the polyamide acid solution was obtained.

[0045] Film production was performed as follows. First, isoquinoline 2.0g and 20.0g of acetic anhydrides were taken to the 100ml measuring flask, and it stirred well. Next, this solution was added to the produced polyamide acid solution, and it stirred with for [sufficient] 2 minutes. The PET film was removed after having applied on the PET film after deaerating, and heating for 25 minutes at 80 degrees C. Then, carried out the temperature up continuously, and heat the film of the obtained polyamide acid for 10 minutes to 200 degrees C, it was made to imide-ize from 150 degrees C after a temperature up to them, and the polyimide resin of the shape of a film which has an adhesive property was obtained.

[0046] Furthermore, laminating arrangement of a polyimide film (APIKARU (trademark), Kaneka Co., Ltd. make), the film of the polyimide resin which has the acquired adhesive property, and the releasing paper is carried out at order, and they are 150 degrees C and 2.2 cm/min. It was made to laminate at a rate and the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering made into the purpose was obtained. After removing a releasing paper from this thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering furthermore, copper foil is arranged, and they are 150 degrees C and 2.2 cm/min. It laminated at the rate.

[0047] About the obtained film, a glass transition point (degree C), the Peel reinforcement (kg/cm), and water absorption (%) were investigated. By TMA, a measuring method is [glass transition point] JIS about the Peel reinforcement. By K6481 (room temperature), ASTM D-570 investigated water absorption. The result was shown in Table 1. Furthermore, the radiation-proof test by 5MGy exposure was performed using the electron ray of 2MeV. Consequently, there is no discoloration in an ingredient and degradation of an ingredient was not accepted, either.

[Table 1]

実施例	ガラス転移点 (°C)	ピール強度 (kg/cm)	吸水率 (%)
実施例 1	1 2 2	1 . 4	0 . 9 5
実施例 2	1 3 0	2 . 0	1 . 1 3
比較例	1 7 8	接着せず	1 . 9 8

[0048] Example Instead of 2BABPP, 1 and 3-bis(4-amino phenoxy)-2,2-dimethyl propane 13.3g was used, and also the laminated film was obtained like the example 1. The property was investigated like [laminated film / which was obtained] the example 1. The result was shown in Table 1. Furthermore, as a result of performing the radiation-proof test by 5MGy exposure using the electron ray of 2MeV(s) like an example 1, there is no discoloration in an ingredient and degradation of an ingredient was not accepted, either.

[0049] Instead of the polyimide resin which has the example thermoplasticity of a comparison (adhesive property), it was with the epoxy adhesive which consists of Epicoat 828 made from oil-ized Shell (brand name), and the laminated film was obtained like the example 1. The property was investigated like [laminated film / which was obtained] the example 1. The result was shown in Table 1. Furthermore, the laminated film has been discolored in black as a result of performing the radiation-proof test by 5MGy exposure using the electron ray of 2MeV(s) like an example 1.

[0050]

[Effect of the Invention] As shown above, since the laminating of the polyimide film which is excellent in many properties, such as thermal resistance, a low-temperature property, chemical resistance, and an electrical property, and the welding agent layer which uses thermoplastics as a principal component is carried out and it is constituted, when covering this thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering to a wire rod, heating welding of the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention can be carried out in the temperature requirement which does not degrade most properties of a wire rod. Therefore, a film can be covered, without spoiling the superconduction property, when the property of the wire rod covered with the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention, for example, a wire rod, is a wire rod for superconduction. Moreover, since the thermal melting arrival nature laminated film for wire rod covering concerning this invention is constituted by the welding agent layer which uses thermoplastics as a principal component, a commercial scene can be circulated as a laminated film with which the laminating of the welding agent layer was carried out, the handling and workability become easy and productivity of the manufacturer who makes a wire rod cover improves.

[0051] Moreover, the outstanding low-temperature adhesive property and radiation resistance are realizable by using the pre-insulation material which uses as a welding agent layer polyimide resin ***** which has as thermoplastics the adhesive property expressed with a general formula (1).

[Translation done.]

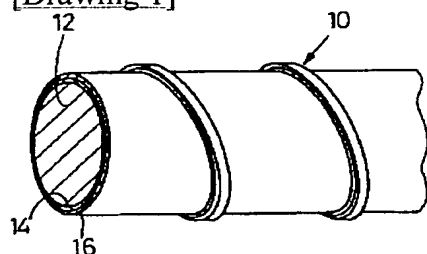
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

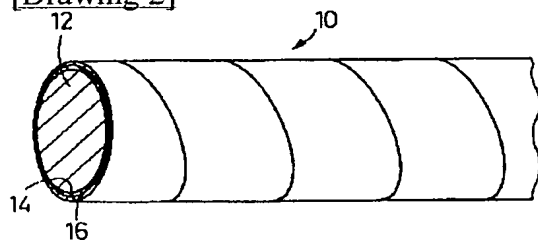
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

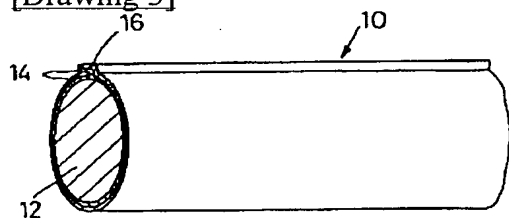
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234959

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C09J 7/02

C09J 7/02

C08G 73/10

H01B 17/56

H01B 17/62

(21)Application number : 05-205885

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

(72)Inventor : FURUYA HIROYUKI

IDA JIYUNYA

OKAMOTO KEIJI

DANNO KAZUHISA

NOJIRI HITOSHI

NAGANO KOSAKU

(30)Priority

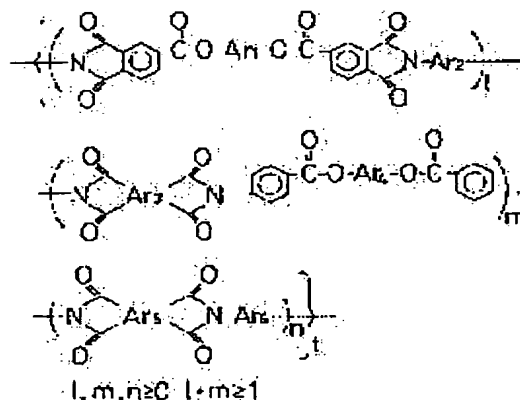
Priority number : 04355005 Priority date : 16.12.1992 Priority country : JP

(54) HOT-MELT BONDABLE LAMINATED FILM FOR WIRE COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot-melt bondable laminated film having excellent low-temperature bondability and excellent radiation resistance and suited for coating especially e.g. a wire for superconduction.

CONSTITUTION: The film is made by laminating a bonding agent layer mainly consisting of a thermoplastic resin on a polyimide film. As the thermoplastic resin, especially a polyimide resin having a softening point of 220° C or below and represented by the formula (wherein Ar1, Ar2, Ar4 and Ar6 are each a bivalent organic group; Ar3 and Ar5 are each a tetravalent organic group; l, m and n are each 0 or a positive integer of 1 or greater; the sum of l and m is 1 or greater; and t is a positive integer of 1 or greater) is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234959

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J H R	6904-4 J		
	J K D	6904-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		
H 0 1 B 17/56		A 4232-5 G		
17/62		4232-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平5-205885	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成5年(1993)7月27日	(72)発明者	古谷 浩行 滋賀県大津市木の岡町24-7-105
(31)優先権主張番号	特願平4-355005	(72)発明者	井田 純哉 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
(32)優先日	平4(1992)12月16日	(72)発明者	岡本 圭史 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	檀野 和久 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
		(74)代理人	弁理士 楠本 高義

最終頁に続く

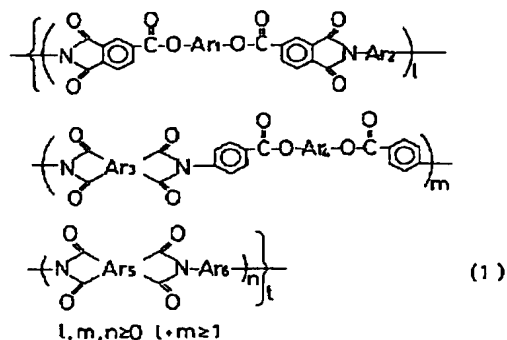
(54)【発明の名称】 線材被覆用熱融着性積層フィルム

(57)【要約】

【目的】 優れた低温接着性、耐放射線性を有し、特に超電導用線材等の被覆に適する線材被覆用熱融着性積層フィルムを提供することにある。

【構成】 ポリイミドフィルムと熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とを積層して構成した。特に、その熱可塑性樹脂として、220℃以下の軟化点を有し、かつ、一般式(1)化1

【化1】

(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄、Ar₆は2価の有機

基、Ar₃、Ar₅は4価の有機基を示す。また、l、m、nは0または1以上の正の整数であり、かつl、mの和が1以上であり、tは1以上の正の整数を表す。)で表されるポリイミド樹脂を用いた。

1

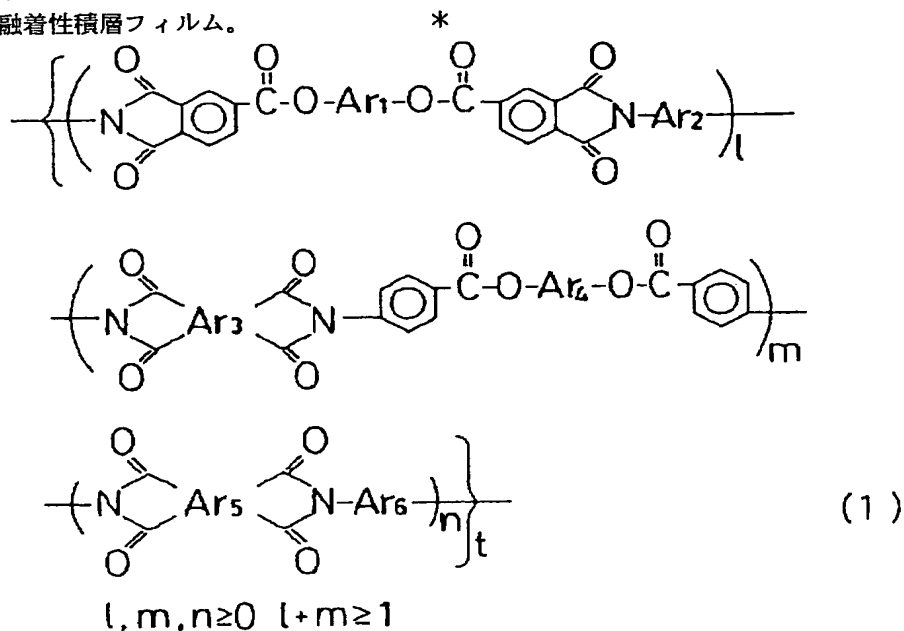
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されてなることを特徴とする線材被覆用熱融着性積層フィルム。

*【請求項2】 前記熱可塑性樹脂が220℃以下の軟化点を有し、かつ、一般式(1)化1

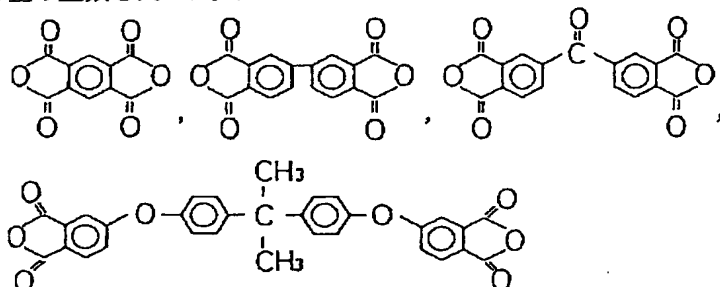
【化1】



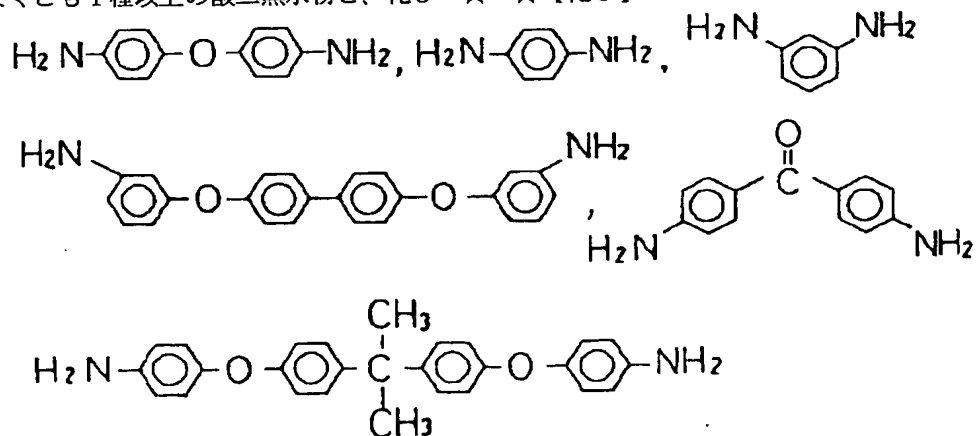
(式中、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , Ar_6 は2価の有機基、 Ar_3 , Ar_5 は4価の有機基を示す。また、 l , m , n は0または1以上の正の整数であり、かつ l , m の和が1以上であり、 t は1以上の正の整数を表わす。)で表さ※

※れるポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載する線材被覆用熱融着積層フィルム。

【請求項3】 前記ポリイミドフィルムが化2
【化2】



で表される少なくとも1種以上の酸二無水物と、化3 ★ ★【化3】



で表される少なくとも 1 種以上のジアミンを成分とすることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載する線材

被覆用熱融着積層フィルム。

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は線材被覆用熱融着積層フィルムに関し、より詳しくは超電導（超伝導）用線材等の被覆に適し、加工性・柔軟性・接着性に優れ、特に、耐放射線性に優れる線材被覆用熱融着積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ポリイミドフィルムは優れた耐熱性・低温特性・耐薬品性・電気特性などを有していることから特に電気・電子機器用途の材料として広く用いられている。ところが、フィルム形状で用いられているポリイミドは一般に不溶不融であるため、金属線などの被覆材として用いる場合には、ポリイミドフィルムに熱融着性を有する樹脂層を積層して用いている。

【0003】また、近年の素粒子物理学の進展にともない、さらなる高エネルギーを発生させる加速器の建設が進んでいる。この高エネルギーを発生させるためには大電流を通電し、強磁場を発生させることのできるマグネットが必要であり、最近はそのマグネットの線材として超電導線材を使用した超電導マグネットが使用されるケースが増えている。この超電導線材の材料として銅を主成分とする酸化物が使用されることが多いが、この超電導線材に絶縁被覆材を被覆させる際に熱硬化型の接着剤を使用すると、熱を加えることにより超電導線材の酸化の割合が変化し、マグネットの特性が悪化するということが生じる。したがって、かかる用途には低温で硬化、接着する接着剤の使用が不可欠である。

【0004】また、加速器は陽子と陽子、電子と電子等の素粒子を加速し、衝突崩壊させ、そこから発生する粒子を調べる装置であるが、その性質上大量の放射線が発生する。したがって、超電導マグネットに使用される絶縁被覆材や接着剤は優れた耐放射線性が必要とされている*

＊る。

【0005】なかでも、極低温下で用いられる超電導用線材の被覆には、これまでポリイミドフィルムにエポキシ樹脂を主剤とした熱硬化性樹脂を積層したものが用いられていた。しかし、この場合、エポキシ樹脂を硬化させるのに、高温・長時間を必要とし、そのため線材の劣化を引き起こすという問題があった。また、エポキシ樹脂は十分な耐放射線性を示さず、しかも今後、加速器が大きくなるにつれ、発生する放射線量も増大することが予想されるため、低温で接着し、かつ耐放射線性に優れた接着剤が求められていた。

【0006】この問題の解決のためには、低温硬化型の接着剤を用いれば線材の劣化を防ぐことができるが、この場合、常温での硬化も比較的速く進むため、接着剤のBステージでの寿命（シェルフライフ）が短く、積層フィルムとして市場に流通させる用途では用いることができない。

【0007】以上の点より、上記の現状に対して、線材の被覆に際し、線材の劣化を引き起こさず、柔軟性・接着性等に優れた線材被覆用熱融着性積層フィルムの開発が待たれていた。

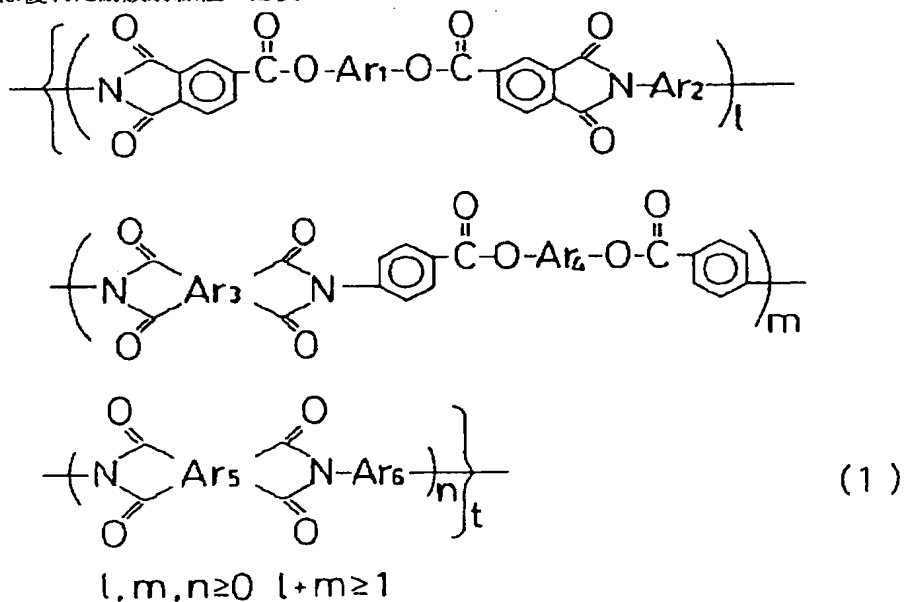
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムを見いだした。

【0009】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの要旨とするところは、ポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着材層とが積層されてなることにある。

【0010】また、かかる本発明の線材被覆用熱融着性積層フィルムにおいて、前記熱可塑性樹脂が220℃以下の軟化点を有し、かつ一般式（1）化4

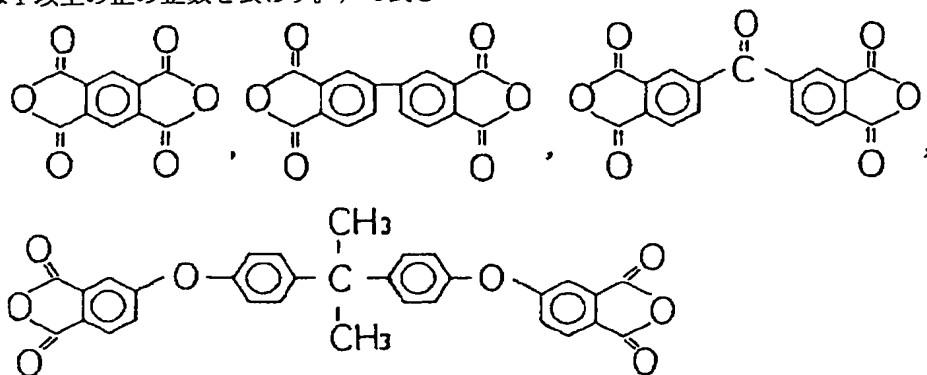
【化4】



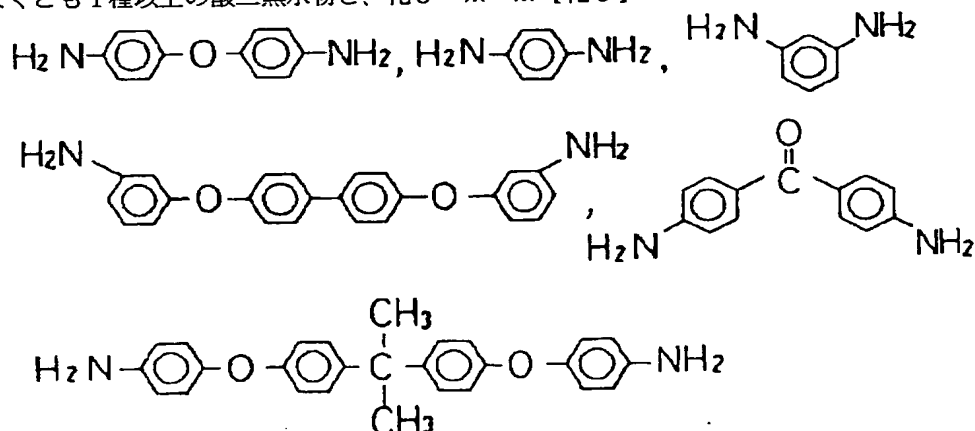
(式中、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , Ar_6 は2価の有機基、 Ar_3 , Ar_5 は4価の有機基を示す。また、 l , m , n は0または1以上の正の整数であり、かつ l , m の和が1以上であり、 t は1以上の正の整数を表わす。) で表さ*

* れるポリイミド樹脂であることにある。

【0011】更に、前記ポリイミドフィルムが化5【化5】



で表される少なくとも1種以上の酸二無水物と、化6 ※ ※【化6】



で表される少なくとも1種以上のジアミンを成分とすることにある。

【0012】

【作用】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムは、ポリイミドフィルム特に所定のポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層特に軟化点が220℃以下の熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されて構成されている。したがって、この積層フィルムを融着剤層を内側にしたたとえば線材などに巻き付けた後、融着剤層の軟化点を越える温度で加熱される。軟化点を越える温度での加熱により、線材被覆用熱融着性積層フィルムの融着剤層は融解して線材と接合する。その際、加熱温度は220℃以下の軟化点を越える温度であり、線材などは加熱による影響をあまり受けることはなく、劣化させられることはない。このように、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムは、優れた耐熱性・低温特性・耐薬品性・電気特性を有するポリイミドフィルムに、優れた柔軟性・接着性を有し、低温で融着できる融着剤層を積層することによって、総合的

に優れた特性を有するように構成したものであり、これは特に超電導用線材などの被覆に適するものである。

【0013】

【実施例】次に、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの実施例をその製造方法とともに説明する。

【0014】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムはポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されて構成されている。このうち、熱可塑性樹脂は軟化点が220℃以下である所定のポリイミド樹脂がより好ましく用いられる。そこで、熱可塑性樹脂である所定のポリイミド樹脂の製造方法を説明する。

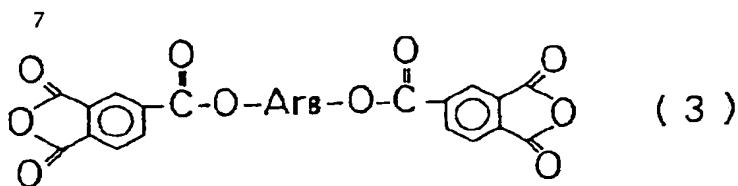
【0015】まず、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、一般式(2)



(式中、 Ar_7 は2価の有機基を示す。) で表されるジアミンを有機溶媒中に溶解、もしくは拡散させる。この溶液に一般式(3)化7

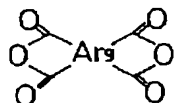
【化7】

(5)



(式中、 Ar_8 は2価の有機基を示す。)で表されるエステル酸二無水物のみ、もしくはこのエステル酸二無水物と一般式(4)化8

【化8】

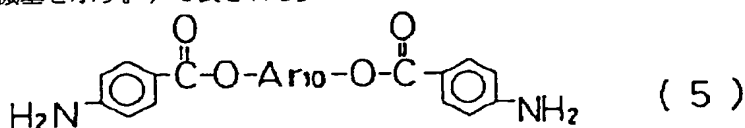


(式中、 Ar_9 は4価の有機基を示す。)で表される少な*

*くとも1種の有機テトラカルボン酸二無水物との混合物を固体もしくは有機溶媒に溶解させた溶液の形で添加し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を得ることができる。

10 【0016】または、ポリアミド酸溶液の他の製造方法は、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、一般式(5)化9

【化9】



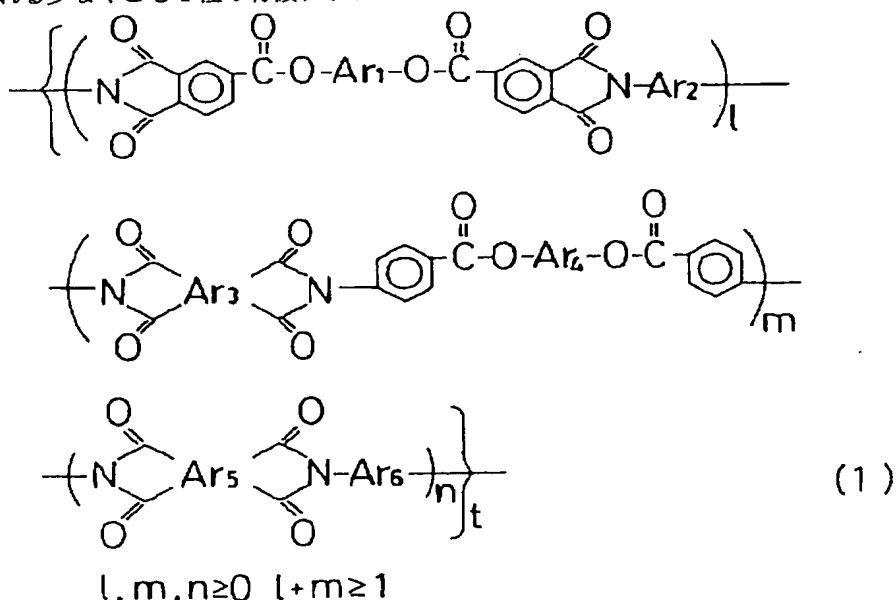
(式中、 Ar_{10} は2価の有機基を示す。)で表されるエステルジアミンのみ、もしくはこのエステルジアミンと上記一般式(2)で表される少なくとも1種のジアミンとの混合物を有機溶媒中に溶解、もしくは拡散させる。この溶液に上記一般式(3)で表されるエステル酸二無水物のみ、もしくは上記一般式(4)で表される少なくとも1種の有機テトラカルボン酸二無水物、もしくはこれらエステル酸二無水物と有機テトラカルボン酸二無水物との混合物を固体もしくは有機溶媒による溶液の形で添加し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液を得ることができる。

【0017】この反応において、上記とは逆にまず上記一般式(3)で表されるエステル酸二無水物又は上記一般式(4)で表される少なくとも1種の有機テトラカル*

※ボン酸二無水物のみ、もしくはこれらのエステル酸二無水物と有機テトラカルボン酸二無水物との混合物の溶液を作製し、この溶液中に上記一般式(2)で表されるジアミン又は上記一般式(5)で表されるエステルジアミンのみ、もしくはこのエステルジアミンと一般式(2)で表される少なくとも1種のジアミンとの混合物の固体もしくは有機溶媒による溶液もしくはスラリーを添加してもよい。

【0018】この時の反応温度は $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-5^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ が好適である。また、反応時間は30分～6時間である。かかる反応により、一般式(1)化10

30 【化10】



(式中、 $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2, \text{Ar}_4, \text{Ar}_6$ は2価の有機基、 Ar_3, Ar_5 は4価の有機基を示す。また、 l, m, n は

0または1以上の正の整数であり、かつ l, m の和が1以上であり、 t は1以上の正の整数を表わす。)で表さ

50

れる融着剤層の主成分であるポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸重合体が生成されるのである。

【0019】ここで、このポリアミド酸重合体溶液の生成反応に使用される有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒等を挙げることができる。これらを単独又は2種あるいは3種以上の混合溶媒として用いることもできる。さらに、これらの極性溶媒とともに、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼンメチルセロソルブ等のポリアミド酸の非溶媒との混合溶媒として用いることもできる。

【0020】次に、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸重合体溶液からポリイミド樹脂を得るためには熱的及び／又は化学的に脱水閉環（イミド化）する方法を用いばよい。

【0021】ポリアミド酸重合体溶液を脱水閉環する方法を具体的に説明する。まず、熱的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸重合体の溶液を支持板、PET等の有機フィルム、ドラムあるいはエンドレスベルト等の支持体上に流延又は塗布して膜状に形成した後、乾燥させて、自己支持性を有する膜を得る。この乾燥は100℃以下の温度で約5～90分間行なうのが好ましい。次いで、これを更に加熱して乾燥させてイミド化し、本発明のポリイミド樹脂よりなるポリイミド膜を得る。イミド化させる際の加熱温度は100～350℃の範囲の温度が好ましく、特に150～300℃が好ましい。加熱の際の昇温速度には制限はないが、徐々に加熱し、最高温度が上記温度になるようにするのが好ましい。加熱*

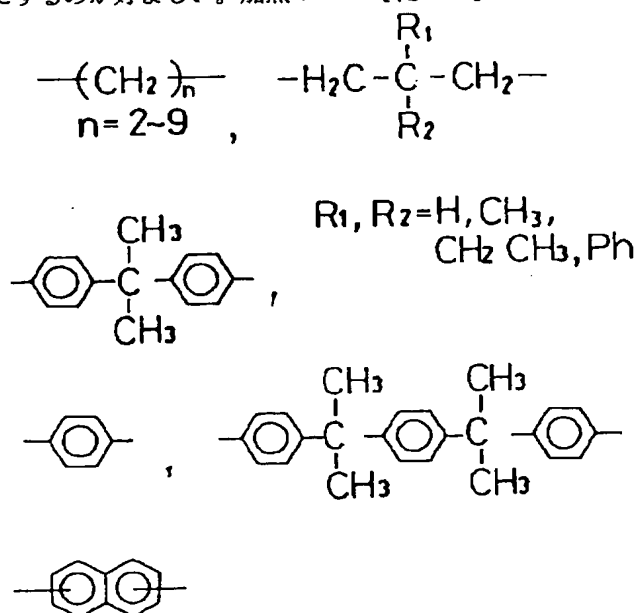
*時間は、フィルムの厚みや最高温度によって異なるが、一般には最高温度に達してから10秒～30分の範囲が好ましい。自己支持性を有する膜を加熱する際は、支持体から引き剥がし、その状態で端部を固定して加熱すると線膨張係数の小さいポリイミド重合体を得られるので好ましい。

【0022】また、化学的に脱水閉環する方法では、上記ポリアミド酸重合体の溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると所望のポリイミド接着剤が得られる。

【0023】熱的にイミド化する方法と、化学的にイミド化する方法とを比較すると化学的方法の方が得られたポリイミドの機械的強度が大きく、且つ線膨張係数が小さくなる利点がある。なお、熱的にイミド化する方法と化学的にイミド化する方法とを併用することも可能である。このような方法により上記一般式(1)で表されるポリイミド樹脂を得ることができる。このポリイミド樹脂を他の種類のポリイミド樹脂から成るポリイミドフィルム等の絶縁有機フィルムに熱圧着することにより、目的とする絶縁性を備えた線材被覆用熱融着性積層フィルムが得られる。また、上記ポリアミド酸重合体を支持体の代わりに直接ポリイミドフィルム等の絶縁材上に流延してイミド化し、目的とする線材被覆用熱融着性積層フィルムを得てもよい。

【0024】ところで、本発明に用いられる上記一般式(3)で表されるエステル酸二無水物としては、あらゆる構造のエステル酸二無水物が使用可能であるが、この一般式(3)中、2価の有機基であるAr₁基を具体的に例示すると、化11

【化11】



を挙げることが出来る。

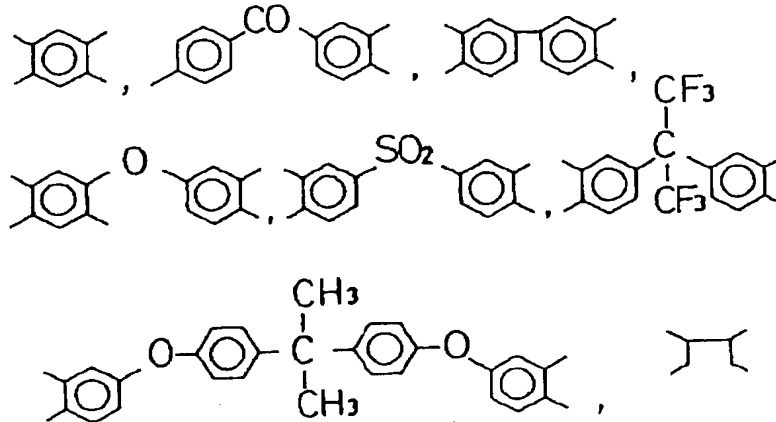
50 【0025】また、本発明に用いられる上記一般式

11

12

(4) で表される有機テトラカルボン酸二無水物としては、あらゆる構造の有機テトラカルボン酸二無水物が使用可能である。一般式(4)中のAr₁基は4価の有機基*

*であり、このAr₁基を具体的に例示すると、化12
【化12】



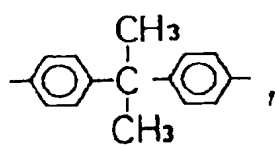
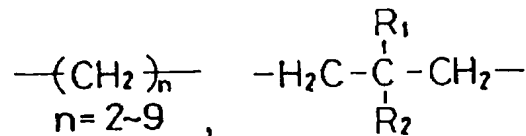
を挙げることができる。これらの有機テトラカルボン酸二無水物を単独で、又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

※構造のエステルジアミンが使用可能である。この一般式(5)中のAr₁₀基は2価の有機基であり、Ar₁₀基を具体的に例示すると、化13

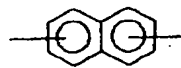
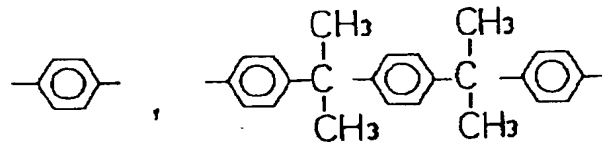
【0026】更に、本発明に用いられる上記一般式

【化13】

(5) で表されるエステルジアミンとしては、あらゆる※20



R₁, R₂=H, CH₃,
CH₂CH₃, Ph



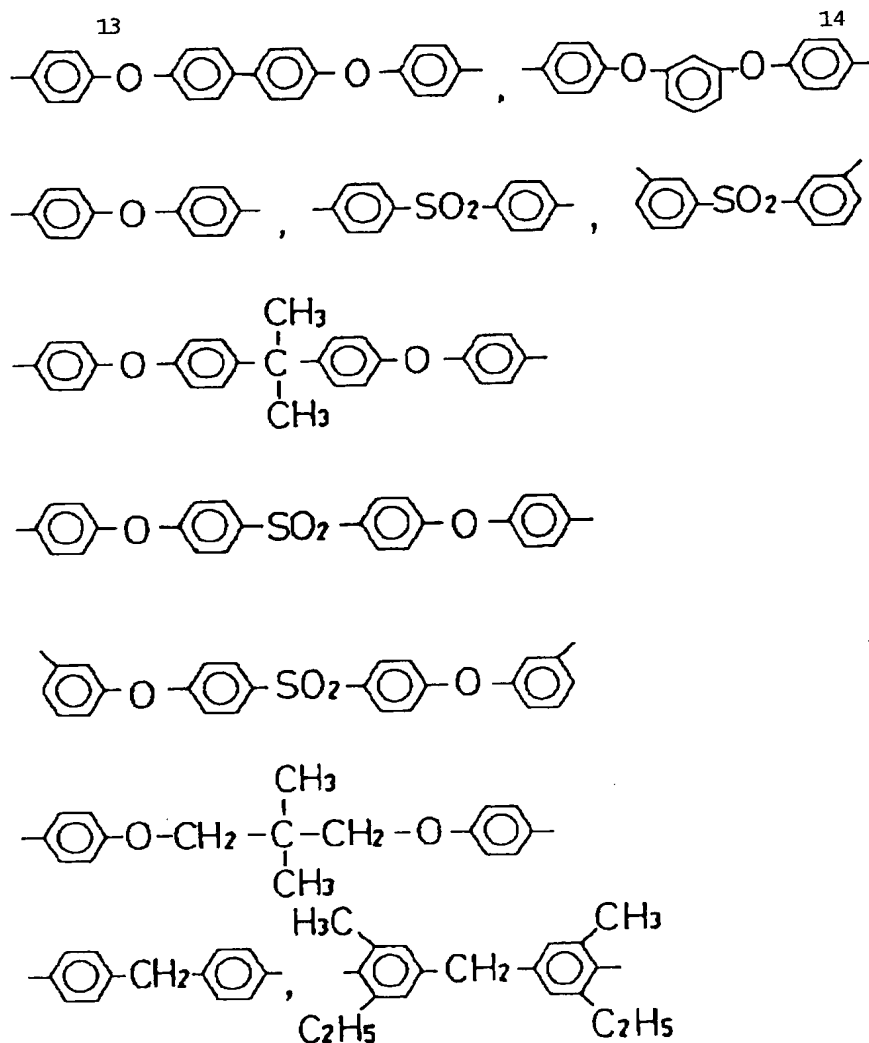
を挙げることができる。

【0027】また、上記一般式(2)で表されるジアミン化合物中のAr₇は本質的には2価の有機基ならあらゆる

るものが使用可能であるが、具体的には2価の芳香族基

である化14

【化14】



等を挙げることができる。

【0028】次に、一般式(1)で表されるポリイミド樹脂におけるブロック単位の繰り返し数 l , m , n は0又は1以上の正の整数であり、かつ l と m との和は1以上であれば良いが、特に繰り返し数 l , m , n はいずれも15以下が好ましい。何故ならば、繰り返し数 l , m の和に対して、繰り返し数 n がその15倍を越えると共重合比が偏り、重合することの効果が小さくなるからであり、具体的には低温接着性が認めにくくなるからである。また、重合体1分子中に l , m , n の値が異なる単位が存在しても良いが、特に l , m , n の値が一定であることが好ましい。

【0029】また、一般式(1)で表されるポリイミド樹脂におけるブロックの繰り返し数 l は1以上の正の整数であれば良く、このポリイミド樹脂の分子量は特に規制されるものではないが、生成されるポリイミド樹脂の強度を維持するためには、数平均分子量が1万以上であることが好ましい。

【0030】ところで、ポリイミド重合体の分子量は直接測定が困難な場合が多い。このようなときには間接的な方法によって推測による測定がなされる。例えばポリ

30 イミド重合体がポリアミド酸から合成される場合には、ポリアミド酸の分子量に相当する値をポリイミドの分子量とする。

【0031】本発明に用いられる上記得られたポリイミド樹脂は優れた低温接着性、耐放射線性を併せ有している。すなわち、かかるポリイミド樹脂はその組成により100℃から220℃の間で明確なガラス転移点を持ち、そのガラス転移点に近い温度でラミネートすることにより、ポリイミドフィルム等に直接接着することができる。また、得られたポリイミド樹脂は耐放射線性において優れた特性を示すことが確認されている。したがって、得られた接着性を有するポリイミド樹脂を使用することにより、超電導線材の特性を損なうことなく超電導線材に絶縁被覆材を被覆することができる。

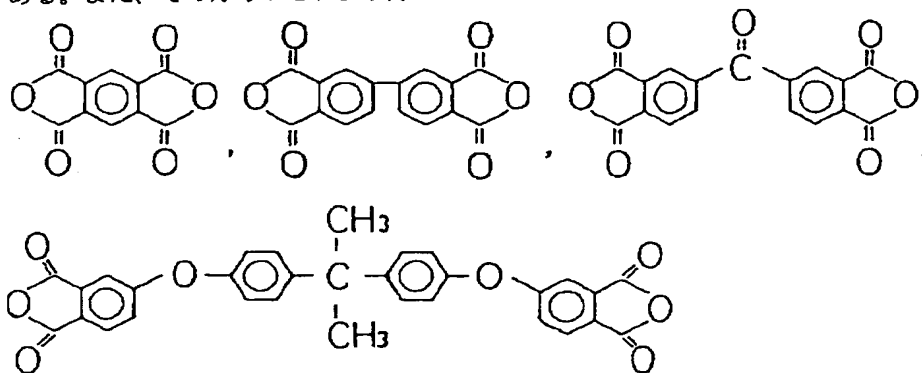
【0032】ここで、本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、上記接着性を有するポリイミド樹脂などのポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂など種々のものを単独または複数混合して用いることができるが、特性

50 バランスから、ポリイミド樹脂を用いるのが好ましい。

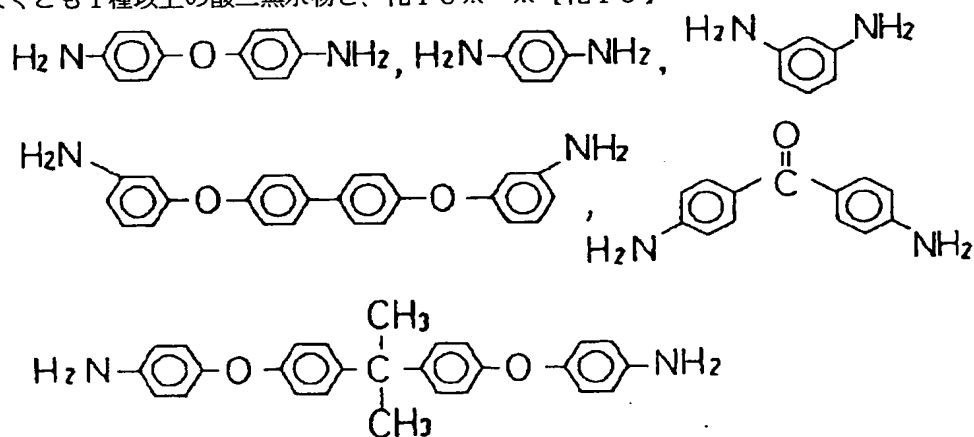
これらの中で特に、軟化点が250℃以下、より好ましくは220℃以下のポリイミド樹脂であることが好ましい。また、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムが超電導線材との融着に用いられる場合には、熱可塑性樹脂は超電導線材を劣化させないためその軟化点がおよそ145℃以下であることが好ましい。

【0033】また、本発明における融着剤層は上記熱可塑性樹脂を含み、それを主成分とすることが必須であるが、これ以外に無機フィラー等、他の物質を含んでいても構わない。

【0034】本発明の融着剤層は1μm～50μm、好ましくは5μm～20μmの厚みを有するように形成される。この融着剤層の厚みがこれより厚いと、融着に際して融着剤層がポリイミドフィルムの端部からはみ出すなど、加工上の問題があるだけでなく、ポリイミドフィルムの優れた特性を十分生かすことができなくなるという特性上の問題がある。また、その厚みがこれより薄い*



で表される少なくとも1種以上の酸二無水物と、化16※ ※【化16】



で表される少なくとも1種以上のジアミンを成分とすることが好ましい。

【0037】ポリイミドフィルムの厚みは5～150μm程度のものをを用いることができるが、実用的には10～125μm程度が好ましく、また特に線材の被覆に用いられる場合は10～75μm程度がより好ましい。ポリイミドフィルムの厚みがこれより薄いと、積層体の作成が困難になるだけでなく、積層フィルムが使用過程で

*と十分な接着力を得ることができない。

【0035】一方、本発明に用いられるポリイミドフィルムは、例えば、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等をはじめとする種々の酸無水物成分と、ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン等をはじめとする種々のジアミン成分との重合反応によって得られるポリアミド酸を溶液状態でフィルム状に成形し、これを脱水閉環することによって得られる。

10 【0036】また、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどの準イミド材料を用いることもでき、本発明におけるポリイミドフィルムはこれらから成るフィルムを含む概念である。さらにはポリイミドであることが好ましく、特にポリイミドフィルムが化15

【化15】

破れ易くなる。また、これより厚い場合は、線材への巻付けが困難になる。

【0038】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムはポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されて構成されるが、この積層構造の線材被覆用熱融着性積層フィルムを得るには次の方法がある。すなわち、この熱融着層は、溶剤に溶解された熱可塑性樹脂等をポリイミドフィルム上に塗布し、乾

燥することによって形成される。

【0039】この形成方法においては、溶剤に溶解された熱可塑性樹脂等を所定の厚みに塗布し、乾燥させたとき、上記融着剤層の厚みになるように設定される。たとえば、接着性を有するポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸溶液をポリイミドフィルム上に流延してイミド化させ、線材被覆用熱融着性積層フィルムを得ることができる。また、他の融着剤層の形成方法は、一旦支持体上でフィルム化された熱融着性樹脂フィルムをポリイミドフィルムにラミネートすることによっても得られる。より具体的には、たとえばポリイミドフィルム、フィルム状に形成された接着性を有するポリイミド樹脂、及び剥離紙を重ねて熱圧着した後、剥離紙を剥して線材被覆用熱融着性積層フィルムを得ることができる。

【0040】また、得られた本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムはそのまま巻き取られ、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのフィルムを線材被覆用熱融着性積層フィルムの融着剤層側にスペーサーとして配設して巻き取られる。線材被覆用熱融着性積層フィルムは適宜、所定の幅に形成され、線材の被覆に供される。

【0041】線材被覆用熱融着性積層フィルムの線材への被覆は通常次のようにして行われる。たとえば図1に示すように、一定幅の線材被覆用熱融着性積層フィルム10を線材12の外周に積層フィルム10の両端部が重なり合うようにスパイラル状に巻き付けた後、所定の温度に加熱し、融着剤層14を融解させてポリイミドフィルム16を線材12に熱融着させるのである。また、図2に示すように、線材被覆用熱融着性積層フィルム10の両端部が接して、重なり合わないように巻き付けることも可能である。更に、図3に示すように、線材被覆用熱融着性積層フィルム10の幅を線材12の外周よりも若干長く形成しておき、線材被覆用熱融着性積層フィルム10を線材12に沿って巻き付けても良い。これらいずれの方法によっても良いが、図1に示す方法によって線材12に線材被覆用熱融着性積層フィルム10を巻き付けるのが最も好ましい。

【0042】また、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムが被覆される線材は超電導用線材であっても良く、あるいは銅線をはじめとする任意の線材であっても良い。その他、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、変形を加えた態様で実施し得るものである。

【0043】以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

【0044】実施例 1

50ミリリットルのメスフラスコにエチレングリコールビストリメリット酸二無水物（以下、TMEGという。）1.0g及びジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）10.0gを採り、スターラーを用いて攪拌して、十分に溶かした。他方、攪拌機を備えた500ミリリットルの三口フラスコに2, 2-ビス（4-アミノベンジルオキシフェニル）プロパン（以下、BABPPという。）22.7g及びDMF68.1gを入れ、フラスコ中の雰囲気窒素を窒素置換しながら攪拌して、十分に溶かした。次に、100ミリリットルのナスフラスコにTMEG19.0gを採取し、BABPP溶液中に固体状で添加した。さらに、この100ミリリットルのナスフラスコ中の壁面に残存付着するTMEGを21.5gのDMFにより三口フラスコ中へ流し入れた。約1時間攪拌しながら放置した後、上記50ミリリットルのメスフラスコ中のTMEG溶液を三口フラスコ中の溶液の粘度に注目しながら三口フラスコ中に徐々に投入した。最大粘度に達した後、TMEG溶液の投入を終了し、1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。

【0045】製膜は次のようにして行なった。まず、100ミリリットルのメスフラスコにイソキノリン2.0gと無水酢酸20.0gを採り、よく攪拌した。次に作製したポリアミド酸溶液にこの溶液を加え、2分間よく攪拌した。脱気した後、PETフィルム上に塗布し、80℃で25分間加熱した後、PETフィルムを剥がした。その後、得られたポリアミド酸のフィルムを150℃から200℃へ連続的に昇温し、昇温後10分間加熱してイミド化させ、接着性を有するフィルム状のポリイミド樹脂を得た。

【0046】更に、ポリイミドフィルム（アビカル（登録商標）、鐘淵化学工業（株）製）と、得られた接着性を有するポリイミド樹脂のフィルムと、剥離紙とを順に積層配置し、150℃、2.2cm/minの速度でラミネートさせ、目的とする線材被覆用熱融着性積層フィルムを得た。さらにこの線材被覆用熱融着性積層フィルムから剥離紙を剥がした後、銅箔を配置し、150℃、2.2cm/minの速度でラミネートした。

【0047】得られたフィルムについて、ガラス転移点（℃）、ピール強度(kg/cm)、吸水率(%)を調べた。測定方法はガラス転移点についてはTMAにより、ピール強度についてはJIS K6481（室温）により、吸水率についてはASTMD-570により調べた。その結果を表1に示した。さらに、2MeVの電子線を用いて5MGy照射による耐放射線テストを行った。その結果、材料に変色はなく、材料の劣化も認められなかった。

【表1】

実施例	ガラス転移点 (°C)	ピール強度 (kg/cm)	吸水率 (%)
実施例 1	122	1.4	0.95
実施例 2	130	2.0	1.13
比較例	178	接着せず	1.98

【0048】実施例 2

BABPPの代わりに、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン13.3gを使ったほかは、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて実施例1と同様に特性を調べた。その結果を表1に示した。更に、実施例1と同様に2MeVの電子線を用いて5MGy照射による耐放射線テストを行った結果、材料に変色はなく、また材料の劣化も認められなかった。

【0049】比較例

熱可塑性(接着性)を有するポリイミド樹脂の代わりに、油化シェル(株)製エピコート828(商標名)からなるエポキシ接着剤をもちいて実施例1と同様にして積層フィルムを得た。得られた積層フィルムについて実施例1と同様に特性を調べた。その結果を表1に示した。更に、実施例1と同様に2MeVの電子線を用いて5MGy照射による耐放射線テストを行った結果、積層フィルムは黒変してしまった。

【0050】

【発明の効果】以上に示すように、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムは耐熱性・低温特性・耐薬品性・電気特性などの諸特性において優れるポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されて構成されているため、かかる線材被覆用熱融着性積層フィルムを線材に被覆するとき、線材の特性をほとんど劣化させない温度範囲内で加熱融着させることができる。したがって、本発明に係る線材被覆用熱融着性*

10* 積層フィルムによって被覆された線材の特性、たとえば線材が超電導用線材である場合には、その超電導特性を損なうことなく、フィルムを被覆することができる。また、本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムは熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層によって構成されているため、融着剤層が積層された積層フィルムとして市場に流通させることができ、線材に被覆させるメーカーはその取扱いや作業性が容易となり、生産性が向上する。

20 【0051】また、熱可塑性樹脂として、一般式(1)で表される接着性を有するポリイミド樹脂びそれを融着剤層とする絶縁被覆材を用いることにより、優れた低温接着性、耐放射線性を実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの線材への被覆方法を説明するための斜視図である。

【図2】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの線材への他の被覆方法を説明するための斜視図である。

30 【図3】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの線材への更に他の被覆方法を説明するための斜視図である。

【符号の説明】

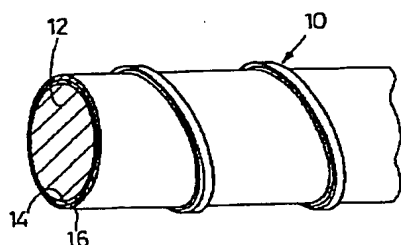
10；線材被覆用熱融着性積層フィルム

12；線材

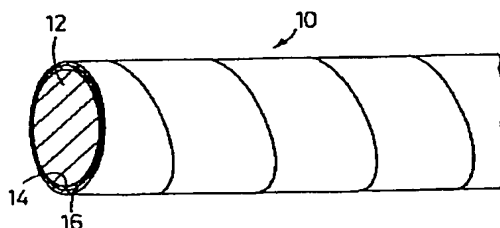
14；融着剤層

16；ポリイミドフィルム

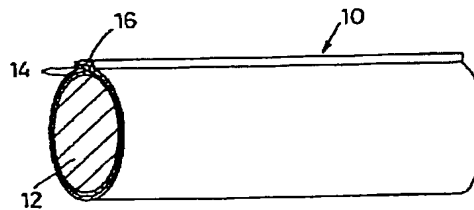
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成6年1月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

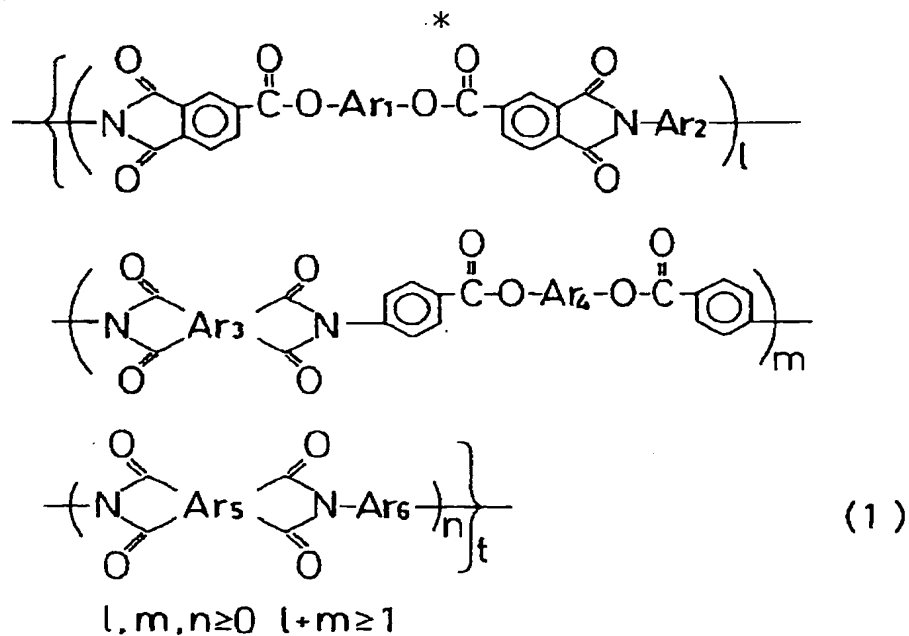
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

*【補正内容】

【請求項2】 前記熱可塑性樹脂が220℃以下の軟化点を有し、かつ、一般式(1)化1

【化1】



(式中、Ar₁、Ar₂、Ar₄、Ar₆は2価の有機基、Ar₃、Ar₅は4価の有機基を示す。また、l、m、nは0または1以上の正の整数であり、かつl、mの和が1以上であり、tは1以上の正の整数を表わす。)で表されるポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載する線材被覆用熱融着性積層フィルム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

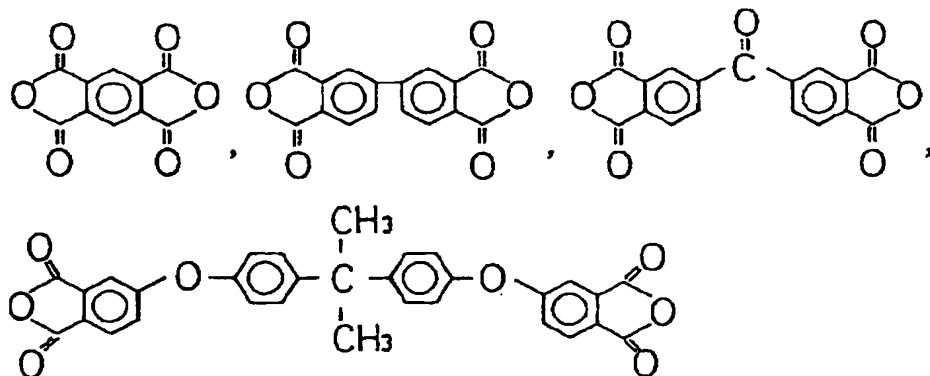
【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

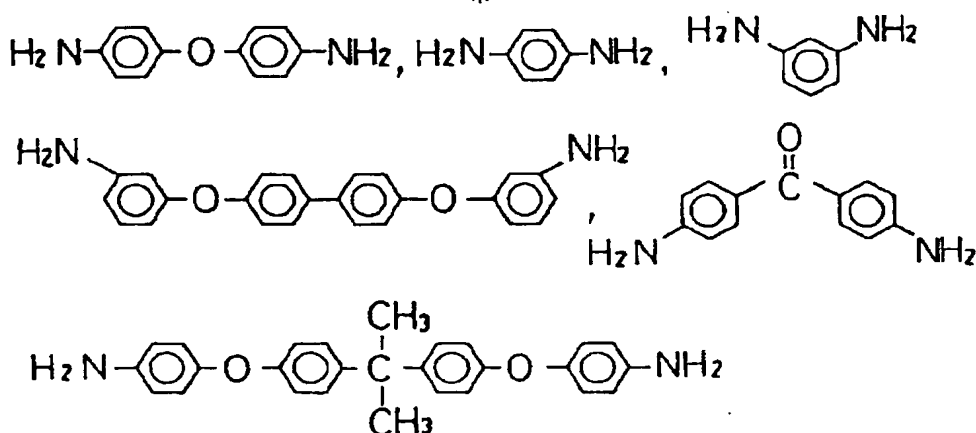
【補正内容】

【請求項3】 前記ポリイミドフィルムが化2

【化2】



で表される少なくとも1種以上の酸二無水物と、化3
【化3】 *



で表される少なくとも1種以上のジアミンを成分とすることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載する線材被覆用熱融着性積層フィルム。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は線材被覆用熱融着性積層フィルムに関し、より詳しくは超電導（超伝導）用線材等の被覆に適し、加工性・柔軟性・接着性に優れ、特に、耐放射線性に優れる線材被覆用熱融着性積層フィルムに関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムの要旨とするところは、ポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されてな

ることにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】本発明に係る線材被覆用熱融着性積層フィルムはポリイミドフィルムと、熱可塑性樹脂を主成分とする融着剤層とが積層されて構成されるが、この積層構造の線材被覆用熱融着性積層フィルムを得るには次の方法がある。すなわち、この融着剤層は、溶剤に溶解された熱可塑性樹脂等をポリイミドフィルム上に塗布し、乾燥することによって形成される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】また、熱可塑性樹脂として、一般式

(1)で表される接着性を有するポリイミド樹脂及びそれを融着剤層とする絶縁被覆材を用いることにより、優れた低温接着性、耐放射線性を実現できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 野尻 仁志
滋賀県大津市木の岡町24-7-302

(72)発明者 永野 広作
滋賀県大津市比叡辻2-1-2